



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 04 765 B4** 2004.09.23

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 199 04 765.0  
(22) Anmeldetag: 05.02.1999  
(43) Offenlegungstag: 12.08.1999  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 23.09.2004

(51) Int Cl.7: **B23K 35/26**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:  
024899/98 05.02.1998 JP  
186534/98 01.07.1998 JP

(71) Patentinhaber:  
Fuji Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:  
KRAMER - BARSKE - SCHMIDTCHEN, 81245  
München

(72) Erfinder:  
Yamashita, Mitsuo, Kawasaki, Kanagawa, JP;  
Tada, Shinji, Kawasaki, Kanagawa, JP; Shiokawa,  
Kunio, Kawasaki, Kanagawa, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 196 47 478 C1  
DE-PS 11 84 185  
DE-AS 11 96 478  
DD-PS 1 57 679  
CH-PS 4 08 608  
US-PS 53 20 272  
US-PS 35 49 355  
US 53 84 090  
EP 07 11 629 A1  
EP 06 29 467 A1  
EP 6 12 577 A1  
JP 08252688 A in Patents Abstracts of Japan;  
JP 62230493 A in Derwent Abstracts  
Nr. 87-324389/46;  
JP 60216954 A in Derwent Abstracts  
Nr. 85-313115/50;

(54) Bezeichnung: Verwendung einer Legierung als bleifreie Lötmetall-Legierung

(57) Hauptanspruch: Verwendung einer Legierung, bestehend aus

30 Gew.-%  $\leq$  Bi  $\leq$  58 Gew.-%,

0 < Ni  $\leq$  0,2 Gew.-% und

0 < Cu  $\leq$  1 Gew.-%,

bezogen auf die Gesamtmenge der Legierung, wobei der Rest Sn sowie unvermeidbare Verunreinigungen sind, als bleifreie Lötmetall-Legierung.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Legierungen als bleifreie (Pb-freie) Lötmitte-Le-gierungen, die in einer Lötmitte-Verbindung zwischen Metallteilen elektronischer Bauteile bzw. Anlagen einge-setzt werden sollen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Legierungen als blei-freie Lötmitte-Legierungen zur Vermeidung von nachteiligen Auswirkungen des Pb auf die Umwelt oder die Gesundheit, die aus Zinn, Bismut, Nickel, Kupfer und gegebenenfalls Silber und/oder Antimon und/oder Ger-manium bestehen.

[0002] Bisher wurden Lötmitte verwendet, um Metallteile zu verbinden, z. B. eine elektrische Verdrahtung in einer Fertigungsstraße für elektrische Bauteile oder dergleichen. Für den Löt-Prozeß sollte eine Lötmitte-Le-gierung ausgezeichnete charakteristische Eigenschaften in Bezug auf Benetzbarkeit, Duktilität, Festigkeit ge-gen thermische Ermüdung, Korrosionsbeständigkeit usw. aufweisen. Außerdem muß die Frage der Umwelt-verschmutzung beachtet werden, so dass die Lötmitte-Legierung ohne die Verwendung von Pb hergestellt werden sollte. Bezüglich der Auswirkungen von Pb auf die Gesundheit ist beispielsweise festzustellen, dass Pb in jeder Form in Säugern eine sich akkumulierende innere Toxizität zeigt. Daher sind Probleme der Luftver-schmutzung, der Abfall-Behandlung im Blei-Verhüttungsprozeß und eine Akkumulation im Körperinneren von Babies und schwangeren Frauen aufgrund eines Kontakts mit der Luft und einer Kontamination von Lebens-mitteln und dergleichen von öffentlichem Interesse.

[0003] Die herkömmlichen Lötmitte-Legierungen schließen Zinn-(Sn-)Blei-(Pb-)Legierungen, Zinn-(Sn-)Sil-ber-(Ag-)Legierungen, Zinn-(Sn-)Antimon-(Sb-)Legierungen und Zinn-(Sn-)Bismut-(Bi-)Legierungen ein. Un-ter diesen enthält beispielsweise eine typische Legierung, die als "63Sn-37Pb" bekannt ist (eutektische Tem-peratur: 183 °C), 37 Gew.-% Pb, bezogen auf die Gesamtmenge ihrer Zusammensetzung, und es ist daher nicht bevorzugt, diese Legierung praktisch zu verwenden, und zwar wegen der Einflüsse von Pb auf die Um-welt.

## Stand der Technik

[0004] Die JP 62-230493 in Derwent Abstracts Nr. 87-324389/46 und Patent Abstracts of Japan beschreibt Lötmitte-Legierungen auf der Basis von Sn, Pb (H60A und H35A) bzw. Sn, Pb, Bi, die 0,0001 bis 0,1 Gew.-% Ge enthalten.

[0005] Die EP 0 612 577 A1 beschreibt ein bleifreies Lot-Matrixmaterial, das eine Legierung aus Sn, Bi und Cu sowie der Legierung zugesetzte magnetische Ni-Teilchen enthält. Die magnetischen Ni-Teilchen sind dabei nicht als Legierungsbestandteil in dem Lot-Matrixmaterial enthalten, sondern liegen dann als getrennte Teil-chen vor.

[0006] Die US 5,384,090 beschreibt unter anderem Legierungen auf der Basis von Pb, Sn oder In, die 0,001 bis 50 Gew.-% mindestens eines zusätzlichen Elements enthalten können, das aus der Gruppe bestehend aus Be, B, C, Mg, Al, Si, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sb, Te, Ir, Pt, Au, Ti und Bi ausgewählt ist. Insbesondere beschreibt diese Patentschrift Legierungen, die Blei, Zinn oder In-dium als Hauptbestandteil enthalten und die frei von Germanium sind.

[0007] Entsprechend besteht ein Bedarf zur Schaffung einer Pb-freien Lötmitte-Legierung mit einer Fließtem-peratur von etwa 180 °C, und zwar aus den folgenden Gründen: Zwei oder mehrere Lötmitte-Legierungen mit verschiedenen Löt-Temperaturen sollten in zwei oder mehreren Löt-schritten zur Herstellung komplizierter Bau-teile bzw. Anlagen verwendet werden. Außerdem besteht auch der Bedarf zur Sicherung der Zuverlässigkeit von Halbleiter-Teilen im Hinblick auf eine thermische Zyklusbeständigkeit bei einer Peak-Temperatur von etwa 125 °C.

[0008] Jede der Pb-freien Legierungen, die anstelle einer Sn-Pb-Legierung eingesetzt werden, weist eine ver-gleichsweise hohe Fließtemperatur auf. Beispielsweise hat die Sn-Sb-Legierung eine Fließtemperatur von 232 bis 245 °C. Außerdem hat die Sn-Ag-Legierung eine eutektische Temperatur von 221 °C. Eine Lötmitte-Le-gierung aus Sn<sub>7</sub>Bi<sub>2</sub>Ag<sub>0,5</sub>Cu, die eines der Sn-Bi-Lötmitte ist, weist eine Fließtemperatur von 200 bis 220 °C auf und erfordert eine Löt-Temperatur von 240 bis 250 °C. Wie die Lötmitte-Legierung aus Sn<sub>7</sub>Bi<sub>2</sub>Ag<sub>0,5</sub>Cu, ist eine Lötmitte-Legierung, die einige Prozent Bi enthält, durch ihre niedrige Duktilität gekennzeichnet, zusätz-lich zu den folgenden Problemen: Beispielsweise ist das erste Problem ihre schlechte Verarbeitbarkeit und Festigkeit. Das zweite Problem ist, daß der Fest-Flüssig-Koexistenzbereich, in dem eine Liquidus-Linie und eine Solidus-Linie gemeinsam existieren, verbreitert ist. Daher kann eine Delamination, d.h. ein Phänomen des Abhebens bzw. Ablösens, gelöteter Teile beobachtet werden, die auftreten kann als Ergebnis einer ungleich-mäßigen Verteilung von Bi, wenn die beiden Teile miteinander verbunden werden.

[0009] Eine Zinn-(Sn-)Indium-(In-)Legierung, die aus einer Legierungszubereitung auf Sn-Basis unter Zuga-be von In hergestellt wurde, wurde als Pb-freie Lötmitte-Legierung mit einer niedrigen Fließtemperatur unter-sucht. Die Sn-In-Legierung weist einen eutektischen Punkt von 118 °C auf, während eine Bismut-(Bi-)Indi-um-(In-)Legierung, die als weiteres Beispiel einer Pb-freien Lötmitte-Legierung mit einer niedrigeren Fließtem-

peratur bereitgestellt wurde, einen eutektischen Punkt von 75 °C hat. Jedoch sind die Wärmebeständigkeits-Temperaturen dieser Pb-freien Legierungen zu niedrig, als daß diese in der Praxis Verwendung fänden.

#### Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Verwendung einer Pb-freien Legierung als Lötmitte-Le-gierung bereitzustellen, die eine niedrige Fließtemperatur aufweist und exzellente charakteristische Eigen-schaften im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit und Benetzbarkeit zeigt und außerdem einen niedrigen Schmelzpunkt und eine gute Duktilität aufweist.

[0011] Die vorstehend genannte Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß Anspruch 1 gelöst. Eine vorteil-hafte Weiterbildung der vorliegenden Erfindung ist im abhängigen Anspruch angegeben.

[0012] Die Lösung der oben genannten Aufgabe, die Wirkungen und Merkmale sowie Vorteile der vorliegen- den Erfindung werden in der folgenden Beschreibung genauer erläutert.

[0013] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

[0014] Blei-freie Legierungen, die erfindungsgemäß als Lötmitte-Le-gierungen verwendet werden, können er- halten werden durch Schmelzen der jeweiligen Ausgangsmaterialien, die gewählt sind aus Sn, Bi, Sb, Ag, Ge, Ni und Cu, in den notwendigen Mengen und Mengen-Verhältnissen in einem elektrischen Ofen. Die Verfah- rensweisen des Schmelzens der Ausgangsmaterialien sind im Stand der Technik wohlbekannt, so daß die Be- schreibung der Verfahrensweisen bei der nachfolgenden Diskussion aus Gründen der Einfachheit weggelas- sen wird.

[0015] Eine Messung der Zugfestigkeit wurde unter Verwendung eines Teststücks mit einem Durchmesser von 3 mm bei einer Zug-Geschwindigkeit von 0,2 %/s bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum Abschätzen der Wärmebeständigkeit wurde ein Teststück mit derselben Form verwendet, und es wurde seine Kriech-Defor-mations-Beständigkeit bei einer Belastung von 0,2 kg/mm<sup>2</sup> (1,46 MPa) gemessen.

[0016] Die Benetzbarkeit des Teststücks wurde ebenfalls unter Verwendung eines Meniskograph-Verfahrens abgeschätzt.

[0017] Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Messungen der Zugfestigkeit, Längung, Kriech-Defor-mations-Beständigkeit und Benetzbarkeit von Legierungen wie beispielsweise solcher des Sn22Bi-Typs, des Sn43Bi-Typs und Sn58Bi-Typs.

[0018] Von den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Legierungen werden diejenigen erfindungsge-mäß verwendet, die mindestens Sn, Bi, Ni und Cu enthalten.

Tabelle

Zusammen- setzung	Beginn der Verfestigung/ feste Phase (°C/°C)	Zugfestigkeit $\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$ (MPa)	Längung (%)	Kriechge- schwindigkeit (%/h bei 100 °C)	Benetzbar- keit (mN bei 230 °C)
Sn22Bi	202/138	8,3 (81,40)	38	2,2	-
Sn22Bi2Ag0,2Ni	194/136	6,4 (62,77)	2,4	-	1,23
Sn30Bi	190/138	7,3 (71,59)	61	3,2	0,89
Sn30Bi2Ag	184/137	8,0 (78,46)	51	-	-
Sn43Bi	167/139	5,5 (53,94)	93	6,0	0,91
Sn43Bi1Ag	158/135	5,9 (57,86)	79	-	-
Sn43Bi2Ag	160/136	6,0 (58,84)	84	5,4	1,08
Sn43Bi5Ag	159/138	6,2 (60,81)	79	-	-
Sn43Bi2Ag0,05Ge	161/138	7,0 (68,65)	86	4,5	1,2
Sn43Bi2Ag0,1Ge	162/138	6,6 (64,73)	73	2,9	-
Sn43Bi2Ag0,5Cu 0,1Ni	160/138	7,5 (73,56)	70	4,5	0,99
Sn43Bi2Ag0,5Cu 0,1Ni0,05Ge	159/138	6,7 (65,71)	58	4,2	1,21
Sn43Bi2Sb	182/141	5,9 (57,86)	87	4,3	0,76
Sn43Bi2Sb0,1Ni	175/140	6,2 (60,81)	2,9	-	-
Sn43Bi2Sb0,5Cu 0,1Ni	173/140	9,1 (89,25)	39	-	-
Sn43Bi2Ag2Sb	173/140	9,3 (91,21)	41	5,2	0,92
Sn58Bi	139	8,4 (82,38)	35	3,3	0,75
Sn58Bi2Ag	139	7,0 (68,65)	49	2,7	0,82
Sn58Bi2Ag0,05Ge	140/138	6,5 (63,75)	46	2,3	1,02
Sn58Bi2Ag0,5Cu 0,1Ni	143/138	5,9 (57,86)	63	1,9	0,93
Sn58Bi2Ag0,5Cu 0,1Ni0,05Ge	140/136	6,1 (59,83)	59	1,0	1,08

[0019] Wie es in der Tabelle gezeigt ist, wird trotz der Erwartungen, gemäß denen die Wärmebeständigkeit der Sn43Bi-Legierung durch Zusatz von Ni zu der Legierung verbessert würde, und zwar aufgrund der Tatsache, daß Ni Beständigkeit gegen Oxidation bei einem hohen Schmelzpunkt zeigt, eine Absenkung der Duktilität der Legierung aus dem Grund beobachtet, daß Ni und Bi eine intermetallische Verbindung bilden können. So kam man zu dem Schluß, daß der Zusatz von Cu, das eine feste Lösung zusammen mit Ni bildet, wirksam sein kann, um eine Legierung zu erhalten, die verbesserte Eigenschaften der Wärmebeständigkeit usw. hat. Durch Zusatz von 0,1 Gew.-% Ni und 0,5 Gew.-% Cu zu der Legierung Sn43Bi erhält man eine verbesserte Legierung mit ausgezeichneten Eigenschaften der Zugfestigkeit und Wärmebeständigkeit (Kriech-Deformations-Beständigkeit) ohne Beeinträchtigung der Duktilität. In diesem Fall sinkt die Benetzbarkeit einer derartigen Legierung geringfügig auf einen annehmbaren Wert dieser Eigenschaft. Es wurde auch die Tatsache gefunden, daß die-

selben Wirkungen erhalten werden können durch Zusatz von Cu und Ni zu der Sn43Bi-Legierung, die 2 Gew.-% Ag, 2 Gew.-% Sb oder 2 Gew.-% Ag und 2 Gew.-% Sb enthält.

[0020] Außerdem haben die erfindungsgemäßen Untersuchungen gezeigt, daß der Zusatz von Ge zu der Legierung wirksam ist für eine Verbesserung der Benetzbarkeit.

[0021] Dies zeigt sich beispielsweise bei den Legierungen Sn43Bi2Ag0,5Cu0,1Ni und Si58Bi2Ag0,5Cu0,1Ni, deren Benetzbarkeit jeweils durch den Zusatz von 0,05 Gew.-% Ge verbessert wird (vgl. die in der Tabelle angegebenen Werte).

[0022] Außerdem können dieselben Wirkungen auch erhalten werden durch Zusatz von 0,1 Gew.-% Ni, 0,5 Gew.-% Cu und 0,05 Gew.-% Ge zu der Legierung mit der Zusammensetzung Sn43Bi2Sb. Im Fall der Sn43Bi-Legierung, die 2 Gew.-% Ag und 2 Gew.-% Sb einschließt, führt der Zusatz von 0,1 Gew.-% Ni, 0,5 Gew.-% Cu und 0,05 Gew.-% Ge zu einer derartigen Legierung zu guten Wirkungen.

#### Patentansprüche

1. Verwendung einer Legierung, bestehend aus  
30 Gew.-%  $\leq$  Bi  $\leq$  58 Gew.-%,  
0 < Ni  $\leq$  0,2 Gew.-% und  
0 < Cu  $\leq$  1 Gew.-%,  
bezogen auf die Gesamtmenge der Legierung, wobei der Rest Sn sowie unvermeidbare Verunreinigungen sind, als bleifreie Lötmitte-Legierung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Legierung weiter mindestens eine Komponente enthält, die aus  
0 < Ag  $\leq$  5 Gew.-%,  
0 < Sb  $\leq$  5 Gew.-% und  
0 < Ge  $\leq$  0,1 Gew.-%  
ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen